

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-031429

(43)Date of publication of application : 02.02.1996

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

H01M 2/08

H01M 2/16

H01M 4/02

H01M 4/06

H01M 10/40

(21)Application number : 06-169281

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 21.07.1994

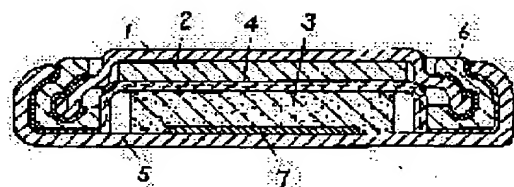
(72)Inventor : SANO AKIHIRO
NISHINO SHUICHI
OO FUMIO
OGURO HIDESUKE
KONDO MASATSUGU

(54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the non-aqueous electrolyte battery, which can be used or stored in the condition at a high temperature, by respectively using polyphenylenesulfide resin as a gasket, the organic solvent having a high boiling point as the non-aqueous electrolyte, and the specified glass fiber as a separator.

CONSTITUTION: A titanium collector 7, a positive mix 3, a separator 4 and a negative electrode 2 are placed in a battery case 5 made of stainless steel, and they are sealed with a sealing plate 1 and a gasket 6. In this non-aqueous electrolyte battery, lithium metal is used as the negative electrode active material, and graphite fluoride is used as the positive electrode active material. Furthermore, the gasket 6, which is interposed between the battery case 5 as a positive terminal and the sealing plate 1 as a negative terminal, is made of polyphenylenesulfide resin, and the separator 4 is made of the glass fiber at 2 μm or less of mean fiber diameter, at 5.0-9.0g/m of METSUKE weight, and at 3.0-7.5 μm of mean hole diameter. As the non-aqueous electrolyte, the organic solvent having a boiling point at 170° C or more, for example, the material, which is obtained by dissolving lithium salt such as LiBF₄ at 0.90-1.50 mole/l is dissolved as the solute in α-butyrolactone, is used.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.02.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-31429

(43) 公開日 平成8年(1996)2月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	6/16	A		
	2/08	U		
	2/16	F		
	4/02	B		
	4/06	J		

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-169281

(22) 出願日 平成6年(1994)7月21日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 佐野 晃寛

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 西野 秀一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大尾 文夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

最終頁に続く

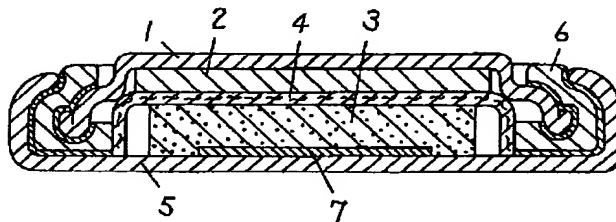
(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【目的】 リチウムを負極活物質、フッ化黒鉛を正極活物質とする非水電解液電池において、ガスケット材料、電解液、セパレータ材料の耐熱性能を向上させ、高温環境、高温多湿環境等でも保存あるいは、使用が可能である電池を提供することを目的とする。

【構成】 ガスケット材料としてポリフェニレンスルフィド樹脂、電解液として沸点が170℃以上の有機溶媒にリチウム塩を溶解させ、セパレータ材料としてガラス繊維不織布を用いることにより、高温環境、高温多湿環境等でも保存あるいは、使用が可能である電池が得られる。特に、セパレータ材料として用いるガラス繊維不織布の平均繊維径を2μm以下、目付重量5.0~9.0g/m²、平均孔径3.0~7.5μmにすることにより電池封口時の漏液を防ぎ、放電特性の安定した電池が得られる。

- 1 封口板
- 2 リチウム
- 3 正極合剤
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 ガスケット
- 7 集電体



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを負極活物質、フッ化黒鉛を正極活物質とする非水電解液電池において、正極端子と負極端子の間に介在するガスケットとしてポリフェニレンスルフィド樹脂を用い、非水電解液として沸点が 170°C 以上の有機溶媒を単体、もしくは混合物に、溶質としてリチウム塩を溶解させ、セパレータとして平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、目付重量 $5.0\sim 9.0\text{g}/\text{m}^2$ 、平均孔径 $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$ のガラス繊維材を用いることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 有機溶媒が、 γ -ブチロラクトンを主成分とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 溶質が、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)を $0.90\sim 1.50\text{mol}/\text{l}$ で溶媒に溶解させたものを用いることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項4】 ガスケットとしてポリフェニレンスルフィド樹脂を90重量%以上含むことを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項5】 ガスケットとしてポリフェニレンスルフィド樹脂にポリエチレン、ポリプロピレンからなるオレフィン系エラストマーを10重量%以下混合することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項6】 ポリフェニレンスルフィド樹脂を主成分とするガスケットを正極端子と負極端子の間に圧縮前の厚さに対して平均値が $50\sim 90\%$ の厚さに圧縮して密閉することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項7】 正極端子を兼ねる金属容器において、正極と電氣的に接続され、かつ電解液と接する部分にクロムを15重量%以上、モリブデンを0.5重量%以上含む鋼を使用することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項8】 リチウム、ナトリウム、マグネシウム等の軽金属、あるいはこれらの合金からなる負極活物質、酸化銅、三酸化モリブデン、二酸化マンガン等の金属酸化物、フッ化黒鉛等のハロゲン化物等を正極活物質とする非水電解液電池において、正極端子と負極端子の間に介在するガスケットとしてポリフェニレンスルフィド樹脂を用い、非水電解液として沸点が 170°C 以上の有機溶媒を単体、もしくは混合物に、溶質として無機塩を溶解させ、セパレータとして平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、目付重量 $5.0\sim 9.0\text{g}/\text{m}^2$ 、平均孔径 $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$ のガラス繊維材を用いることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項9】 有機溶媒が、 γ -ブチロラクトンを主成分とする請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項10】 溶質が、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)を $0.91\sim 1.50\text{mol}/\text{l}$ で溶媒に溶解させたものを用いることを特徴とする請求項8記載の非水

電解液電池。

【請求項11】 ガスケットとしてポリフェニレンスルフィド樹脂を90重量%以上含むことを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項12】 ガスケットとしてポリフェニレンスルフィド樹脂にポリエチレン、ポリプロピレンからなるオレフィン系エラストマーを10重量%以下混合分散することを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項13】 ポリフェニレンスルフィド樹脂を主成分とするガスケットを正極端子と負極端子の間に圧縮前の厚さに対して平均値が $50\sim 90\%$ の厚さに圧縮して密閉することを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池。

【請求項14】 正極端子を兼ねる金属容器において、正極と電氣的に接続され、かつ電解液とを接する部分にクロムを15重量%以上、モリブデンを0.5重量%以上含む鋼を使用することを特徴とする請求項8記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は軽金属あるいはこの合金を負極活物質とし、金属酸化物あるいはハロゲン化物を正極活物質とする非水電解液電池に関し、特に高温環境、高温多湿環境、温度差による熱衝撃等に耐えうるガスケット材料、非水電解液、セパレータ材料の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 非水電解液電池、特にフッ化黒鉛リチウム電池は、常温で10年以上という長期保存特性に優れていることによりメモリーバックアップ用の電源として広く用いられている。最近では、自動車、産業機器等の高温環境下での使用用途が要望されている。また、他の電子部品同様、回路基盤上へハンダグロウできるよう、これらの電池が高温環境下にさらされた後も、電池特性を維持できるよう求められている。

【0003】 このような要求を満たすため、例えばUSP5,246,795、特公平5-58232号公報に記載されているような改良、つまり電池構成材料の改良が試みられているが十分なものではなかった。

【0004】 ここで、従来のフッ化黒鉛リチウム電池の構成について説明する。図1は従来のフッ化黒鉛リチウム電池の一例として直径 12.5mm 、厚さ 2.5mm のコイン形フッ化黒鉛リチウム電池(BR1225)の構成断面図を示すものである。図1において、1はステンレス鋼よりなる封口板、2はリチウム金属からなる負極、3はフッ化黒鉛を主成分とする正極、4はポリプロピレン(以下、PPと略記する)不織布よりなるセパレータ、5はステンレス鋼よりなる電池ケース、6はPP樹脂かなるガスケット、7はチタン金属の集電体である。電解液は、高沸点溶媒の γ -ブチロラクトン(以

下、GBLと略記する)、もしくはプロピレンカーボネイト(以下、PCと略記する)と、低沸点溶媒のジメトキシエタン(以下、DMEと略記する)を混合した溶媒中に、溶質濃度 1.00mol/l となるようにホウフッ化リチウム(LiBF_4)を溶解させたものである。

【0005】上記の構成のフッ化黒鉛リチウム電池において、正極は $450^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ まで熱には安定なフッ化黒鉛を活性物質に用い、負極は 181°C の融点まで熱には安定なリチウム金属を活性物質としている。また、放電生成物であるリチウムフロライド(LiF)は 850°C まで熱には安定である。

【0006】一般にコイン形、ボタン形、円筒形等のリチウム電池において、その電池形状に関わらず、正極端子を兼ねる金属容器、負極端子を兼ねる金属容器の間に、絶縁機能を持つガスケットを設置しなければならない。ガスケットは、正負極端子を兼ねる金属容器の絶縁機能と、発電要素が電池外部に出ることや、また外部空気の電池内部への侵入することを防ぐように密閉保持される機能を持つ。しかし、高温環境下、熱衝撃等によりガスケット材料、正負金属容器材料の熱膨脹差から微細な間隙が生じ、電解液の蒸発、漏液、また電池内部への外部空気、水分等の侵入により、電池性能は劣化する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】上記に示す従来のコイン形フッ化黒鉛リチウム電池の構成では、 $-40^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲で使用あるいは保存が可能である。しかしながら、 60°C 以上の高温保存や熱衝撃負荷による電池性能劣化の原因として、図1におけるA部の電池の封口かしめ部(ガスケットと封口板、ガスケットと電池ケースとの接触部)に生ずる間隙から、電池内部からの電解液の蒸発、漏液、あるいは電池内部への外部空気、水分等の侵入がある。特に、電解液の溶媒としてDMEのような沸点が 83°C と比較的低い溶媒を使用した場合、 83°C 以上の温度で極めて容易にガス化し、前述した封口かしめ部の微細な間隙から容易に電池外部へ溶媒が飛散し、電池性能を著しく劣化させる。あるいは、外部空気、水分等が侵入した場合、電池内部の発電要素の中でも特に水と化学反応を起こしやすいリチウム表面に、発電反応を阻害する酸化物、水酸化物等の被膜が形成され、特に内部抵抗値の急激な増加により電池性能を低下させる。

【0008】また、ガスケット、セパレータの材料として用いているPPは、その連続最高使用温度が約 65°C であり、したがって、 65°C 以上での使用時、あるいは高温保存時、熱により樹脂の酸化や、電解液の樹脂内部への浸透、拡散等により複合的な劣化をはじめ、ガスケットの場合、本来の絶縁・密閉機能が、セパレータの場合、絶縁・電解液の保持機能が損なわれ電池性能は著しく低下する。この現象は、その環境温度が高くなるほど劣化の度合いは大きくなり、 170°C の環境下ではPP

樹脂が溶融し、ガスケット、セパレータ共、前記の機能は失われ、電池特性は示さなくなる。

【0009】本発明はこれらの問題点を解決するもので、高温環境下や熱衝撃等で使用、あるいは保存が可能である非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明は、リチウム、ナトリウム、マグネシウム等の軽金属、あるいはこれらの合金からなる負極活性物質、酸化銅、三酸化モリブデン、二酸化マンガン等の金属酸化物、フッ化黒鉛等のハロゲン化物等を正極活性物質とする非水電解液電池において、正極端子と負極端子の間に介在するガスケットとしてポリフェニレンスルフィド樹脂を用い、非水電解液として沸点が 170°C 以上の有機溶媒を単体、もしくは混合物に、溶質として無機塩を溶解させ、セパレータとして平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、目付重量 $5.0\sim 9.0\text{g/m}^2$ 、平均孔径 $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$ のガラス繊維材を用いる構成である。

【0011】

【作用】以上のような構成とすることで、電池を高温下において使用、あるいは保存する場合に封口かしめ部分における微細な間隙の発生を防止し、また電解液中にリチウム塩からなる溶質を高沸点溶媒に適量溶解させたものを使用し、セパレータ材料として平均繊維径 $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ 、目付重量 $5.0\sim 9.0\text{g/m}^2$ 、平均孔径 $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$ のガラス繊維材を用いることにより、電解液の熱安定性ならびに封口時における直後漏液の防止が図れるので、耐漏液性の一層の向上を確保することができ、電池特性の優れた電池を提供することができる。

【0012】

【実施例】本発明の実施例を図を参照しながら説明する。

【0013】(実施例1)正極はフッ化黒鉛を、負極はリチウム金属を、ガスケットはPPS樹脂を、電解液はGBLに LiBF_4 を 1.00mol/l 溶解したものを、セパレータはガラス繊維不織布を用いて、図1のような電池を組立てた。

【0014】(比較例1)ガスケットをPEK樹脂にした以外は、実施例1と同じ構成である。

【0015】(比較例2)ガスケットをPEEK樹脂にした以外は、実施例1と同じ構成である。

【0016】(比較例3)ガスケットをPES樹脂にした以外は、実施例1と同じ構成である。

【0017】(比較例4)ガスケットをPSu樹脂にした以外は、実施例1と同じ構成である。

【0018】(比較例5)ガスケットをPAI樹脂にした以外は、実施例1と同じ構成である。

【0019】(比較例6)ガスケットをPEI樹脂にした以外は、実施例1と同じ構成である。

【0020】これらの電池を150℃で40日間浸漬する耐電解液性のテストを行った。その結果を(表1)に示す。

【0021】

【表1】

エンジニアリングプラスチック	耐電解液性 テスト結果
実施例1: ポリフェニレンスルフィド (PPS) 樹脂	不 変
比較例1: ポリエーテルケトン (PEK) 樹脂	不 変
比較例2: ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 樹脂	不 変
比較例3: ポリエーテルサルホン (PES) 樹脂	溶 解
比較例4: ポリサルホン (PSu) 樹脂	溶 解
比較例5: ポリアミドイミド (PAI) 樹脂	溶 解
比較例6: ポリエーテルイミド (PEI) 樹脂	溶 解

【0022】(表1)よりガスケットとして用いたポリエーテルサルホン (PES) 樹脂、ポリサルホン (PSu) 樹脂、ポリアミドイミド (PAI) 樹脂、ポリエーテルイミド (PEI) 樹脂は溶解し、PPS樹脂、ポリエーテルケトン (以下、PEKと略記) 樹脂、ポリエーテルエーテルケトン (以下、PEEKと略記) 樹脂が優れた耐電解液性を示した。

得た実施例1、比較例1、比較例2について150℃保存の高温保存性テスト、60℃90%RHの高温多湿保存テストをそれぞれ行った。(表2)に150℃保存後の開路電圧と内部抵抗の関係を示し、(表3)に60℃90%RH保存後の開路電圧と内部抵抗の関係を示す。

【0024】

【表2】

【0023】つぎに、耐電解液性テストで良好な結果を

試験電池: BR1225

(150℃ 保存)

材 料	実施例1: PPS		比較例1: PEK		比較例2: PEEK	
評 価	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)
保存前	3.40	45	3.40	45	3.40	45
10日	3.40	80	3.39	82	3.38	85
20日	3.40	115	3.38	120	3.37	126
30日	3.38	125	3.37	131	3.36	139
40日	3.37	140	3.36	146	3.35	153

n = 50 の平均値

【0025】

【表3】

試験電池: BR1225

(60℃90%RH 保存)

材 料	実施例1: PPS		比較例1: PEK		比較例2: PEEK	
評 価	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)
保存前	3.40	45	3.40	45	3.40	45
10日	3.40	51	3.39	94	3.21	101
20日	3.40	63	3.37	238	3.15	247
30日	3.40	72	3.36	388	3.10	496
40日	3.39	86	3.34	541	3.00	683

n = 50の平均値

【0026】このように、(表2) から150℃の保存期間が経過するに従い、開路電圧が低下し、内部抵抗が上昇することからPPS樹脂が優れていることがわかる。同様に、(表3) から60℃90%RH保存後の開路電圧と内部抵抗の推移より明らかにPPS樹脂が優れていることがわかる。

【0027】また、PPS樹脂に若干量の強度向上材を添加した場合の効果と同様に比較した。

【0028】(実施例2) 実施例1と同様である。

【0029】(実施例3) ガasketにガラス繊維を5wt%添加した以外は、実施例2と同じ構成である。

【0030】(実施例4) ガasketにガラス繊維を10wt%添加した以外は、実施例2と同じ構成である。

【0031】(比較例7) ガasketにガラス繊維を15wt%添加した以外は、実施例2と同じ構成である。

【0032】(比較例8) ガasketにガラス繊維を20wt%添加した以外は、実施例2と同じ構成である。

【0033】具体的には機械的強度向上のためガラス繊維を添加して、そのときの耐漏液性をヒートショック試験により評価した。その結果を(表4)に示す。

【0034】

【表4】

試験電池: BR1225

(-10/60℃ 1h-1h 60サイクル)

ガラス繊維添加率	ヒートショック試験
実施例2 : 0%	0/100
実施例3 : 5%	0/100
実施例4 : 10%	0/100
比較例7 : 15%	25/100
比較例8 : 20%	45/100

【0035】(表4) より明らかなようにガラス繊維を15重量%以上添加した場合、漏液の発生率が上昇する。これは、電池封口時の圧力によりPPS樹脂とガラス繊維の相溶性が悪くなり複合強度が低下し、ガasket自体に微細な表面クラックが発生するためと考えられる。

【0036】さらに、他の添加剤としてPPS樹脂にポリエチレンや、ポリプロピレンからなるオレフィン系エラストマーを添加した場合の耐漏液性を同様に評価した。

【0037】(実施例5) 実施例1と同じ構成である。

【0038】(実施例6) ガasketにポリプロピレン

を2wt%添加した以外は、実施例5と同じ構成である。

【0039】（実施例7）ガスケットにポリプロピレンを4wt%添加した以外は、実施例5と同じ構成である。

【0040】（実施例8）ガスケットにポリプロピレンを6wt%添加した以外は、実施例5と同じ構成である。

【0041】（実施例9）ガスケットにポリプロピレンを8wt%添加した以外は、実施例5と同じ構成である。

【0042】（実施例10）ガスケットにポリプロピレ

試験電池：BR1225

(-10/60℃ 1h-1h 60サイクル)

PPS樹脂への オレフィン系エラストマー添加量	ヒートショック試験	
	ポリエチレン系エラストマー	ポリプロピレン系エラストマー
実施例5 : 0重量%	0/100	0/100
実施例6 : 2重量%	0/100	0/100
実施例7 : 4重量%	0/100	0/100
実施例8 : 6重量%	0/100	0/100
実施例9 : 8重量%	0/100	0/100
実施例10 : 10重量%	0/100	0/100
比較例9 : 12重量%	1/100	1/100
比較例10 : 15重量%	5/100	4/100

オレフィン系エラストマー：ポリエチレン、ポリプロピレンからなる
オレフィン系エラストマー

【0047】（表5）より明らかなように、オレフィン系エラストマーを10重量%を上限として添加しても、その効果はPPS樹脂100重量%使用時と同等の耐漏液性能を示す。このことより、ポリエチレンや、ポリプロピレンからなるオレフィン系エラストマーを添加したPPS樹脂をガスケット材料として用いることも可能である。この場合のオレフィン系エラストマーの添加量は10重量%以下が良い。

【0048】つぎに、PPS樹脂をガスケットとして使用した場合の最適な圧縮率、つまり正極端子と負極端子の両者間で、両端子により圧縮されるPPS樹脂の厚さが両端子で圧縮される前の厚さとの比率を比較検討した。

【0049】（比較例11）実施例1と同じ構成であっ

ンを10wt%添加した以外は、実施例5と同じ構成である。

【0043】（比較例9）ガスケットにポリプロピレンを12wt%添加した以外は、実施例5と同じ構成である。

【0044】（比較例10）ガスケットにポリプロピレンを15wt%添加した以外は、実施例5と同じ構成である。

【0045】その結果を（表5）に示す。

【0046】

【表5】

て、ガスケットの圧縮率の平均値を30%とした。

【0050】（比較例12）実施例1と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を40%とした。

【0051】（実施例11）実施例1と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を50%とした。

【0052】（実施例12）実施例1と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を70%とした。

【0053】（実施例13）実施例1と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を90%とした。

【0054】（比較例13）実施例1と同じ構成であって、ガスケットの圧縮率の平均値を95%とした。

【0055】

【表6】

試験電池：BR1225

(-10/60℃ 1h-1h 60サイクル)

PPSガスケット 圧縮率の平均値	ヒートショック試験
比較例11 : 30%	25/100
比較例12 : 40%	10/100
実施例11 : 50%	0/100
実施例12 : 70%	0/100
実施例13 : 90%	0/100
比較例13 : 95%	15/100

$$\text{ガスケット圧縮率 (\%)} = \frac{\text{封口後圧縮されたガスケット厚さ}}{\text{封口前未圧縮のガスケット厚さ}} \times 100$$

【0056】(表6)より、圧縮率の平均が50～90%の範囲であれば、漏液は発生せず耐漏液性を満足することがわかる。このことより、PPS樹脂をガスケットとして用いる場合、圧縮前の厚さに対して平均値として50～90%の厚さに圧縮した封口かしめ部の形状を保つことにより、耐漏液性が確保される。この現象はPPS樹脂に前述の添加剤を加えた樹脂材料の場合でも同様の結果であった。

【0057】つぎに、電解液について着目すると、従来

の技術では高沸点溶媒と低沸点溶媒の混合溶媒であったため、低沸点溶媒が高温保存時に蒸発し、電池特性の劣化が顕著に現れる。そこで、高温保存時の電解液の蒸発を抑制するため低沸点溶媒を除いた高沸点溶媒単独で種々検討を行った。

【0058】(表7)に検討を行った一般的な高沸点溶媒と、それらの凝固点、沸点を示す。

【0059】

【表7】

溶 媒 種	凝 固 点 (℃)	沸 点 (℃)
プロピレンカーボネイト (PC)	-49.0	241.0
γ-ブチロラクトン (γ-BL)	-43.0	202.0
エチレングリコールサルファイト (EGS)	-11.0	173.0
ジメチルスルホキシド (DMSO)	18.6	189.0
スルホラン (SL)	28.9	287.3
エチレンカーボネイト (EC)	40.0	248.0

【0060】その結果、-20℃以下での低温放電を考慮した場合、(表7)にある溶媒の中でPCとGBL以外は-20℃では凝固し、電解液中のイオン伝導を妨げる。また、比較的導電率の高い低沸点溶媒を除くことで電解液の導電率が低下し、作動電圧の低下がある。

【0061】そこで、本実施例の非水電解液電池の高沸点溶媒として、-40～0℃の低温でも溶媒が凝固せ

ず、換言すれば、この温度範囲内でも電池が起電反応を行える状態にあることができる。また、保存特性の優れた従来からのGBLと、PCの各々単体、混合溶媒について、従来の高沸点溶媒GBLと低沸点溶媒DMEの混合溶媒とで-40～85℃の作動電圧の比較を同様に前述の電池を作成して行った。

【0062】図2はLiBF₄濃度1.00mol/l

時の各溶媒配合におけるフッ化黒鉛リチウム電池（図1）の30k Ω 放電、放電深度40%時点での作動電圧を示す。

【0063】この結果より、高沸点溶媒GBLとPCの混合溶媒系においては、GBLの混合比率が高い程、作動電圧は高く、特に-20℃、-40℃で顕著である。また、GBLの混合比率が高い程、従来の高沸点溶媒GBLと低沸点（低粘度）溶媒DMEの混合溶媒の作動電圧により近いことがわかった。よって、高沸点溶媒にはGBLがもっとも有効であることがわかる。

【0064】つぎに、電解液の溶質について検討を行った。従来より、フッ化黒鉛リチウム電池の電解液の溶質はLiBF₄であり、濃度を1.00mol/lで使用している。そこで、高沸点溶媒GBL中でのLiBF₄溶質濃度が高温保存特性にどのような影響を与えるか実験を行った。

試験電池：BR1225

（150℃ 保存）

		比較例14	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例15
LiBF ₄ 溶質濃度 (mol/l)		0.8	0.9	1.0	1.3	1.5	1.6
内部抵抗	保存前	48	46	45	45	46	47
	10日	156	83	80	82	84	125
	20日	318	116	115	118	119	284
	30日	423	135	125	133	136	367
	40日	589	142	140	142	145	407

n = 50の平均値

【0073】この結果により、LiBF₄溶質濃度が0.80mol/l以下、1.60mol/l以上になると電池開路電圧の低下、電池内部抵抗の上昇が顕著である。また、LiBF₄溶質濃度が1.60mol/l以上になると-40～0℃で溶質の溶解度は低下し、溶質が析出し、低温での放電反応を阻害する。ゆえに、LiBF₄溶質濃度は0.90～1.50mol/lとするのが好ましいことが判明した。

【0074】セパレータ材料として、一般に非水電解液電池においてはPE、PP等の樹脂材料を、フィルム、

【0065】（比較例15）溶質の濃度が0.8mol/lである以外は、実施例15と同じ構成である。

【0066】（実施例14）溶質の濃度が0.9mol/lである以外は、実施例15と同じ構成である。

【0067】（実施例15）実施例1と同じ構成である。

【0068】（実施例16）溶質の濃度が1.3mol/lである以外は、実施例15と同じ構成である。

【0069】（実施例17）溶質の濃度が1.5mol/lである以外は、実施例15と同じ構成である。

【0070】（比較例16）溶質の濃度が1.6mol/lである以外は、実施例15と同じ構成である。

【0071】（表8）は各溶質濃度における150℃保存後の電池特性を示す。

【0072】

【表8】

不織布等に加工したものを用いる。しかし、高温環境下で用いた場合、PE樹脂、PP樹脂ともそれ自体の融点以上の温度では溶解を起こし、セパレータとしての機能を失い使用することはできない。そこで、ガラス繊維不織布を用いた。実施例1電池のセパレータとして従来のPP不織布を用いた比較例17と実施例1と同じ実施例18とを構成し、これらの電池を150℃に保存したときのデータを（表9）に示す。

【0075】

【表9】

試験電池：BR1225

(150℃ 保存)

材 料	比較例16：PP不織布		実施例18：ガラス繊維不織布	
評 価	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)	電 圧 (V)	内部抵抗 (Ω)
保存前	3.40	45	3.40	45
10日	3.40	100	3.40	80
20日	3.15	350	3.40	115
30日	3.00	600	3.38	125
40日	2.80	850	3.37	140

n = 50の平均値

【0076】PP不織布を用いた電池は保存時間が経過するに従い、内部抵抗が上昇し、電圧低下が発生することが分かる。

【0077】つぎに、ガラス繊維の平均繊維径を、電池組立時の電解液保持量と、電池封口時の電解液の漏液、いわゆる直後漏液とにより評価した。

【0078】(実施例19) 実施例1のガラス繊維の平均繊維径を0.3μmとした電池。

【0079】(実施例20) 実施例1のガラス繊維の平均繊維径を0.5μmとした電池。

【0080】(実施例21) 実施例1のガラス繊維の平均繊維径を1.0μmとした電池。

【0081】(実施例22) 実施例1のガラス繊維の平均繊維径を1.5μmとした電池。

【0082】(実施例23) 実施例1のガラス繊維の平均繊維径を2.0μmとした電池。

【0083】(比較例17) 実施例1のガラス繊維の平均繊維径を2.5μmとした電池。

【0084】(比較例18) 実施例1のガラス繊維の平均繊維径を3.0μmとした電池。

【0085】(表10) にその結果を示す。

【0086】

【表10】

試験電池：BR1225

(20℃ 30kΩ放電 2.5V終止)

ガラス繊維平均繊維径 (μm)	封口時漏液数	放 電 時 間
実 施 例 19：0.3	0/100	506時間
実 施 例 20：0.5	0/100	505時間
実 施 例 21：1.0	0/100	505時間
実 施 例 22：1.5	0/100	506時間
実 施 例 23：2.0	1/100	503時間
比 較 例 17：2.5	20/100	470時間
比 較 例 18：3.0	80/100	425時間

持続時間：n = 20平均値

【0087】(表10) より明らかなように、平均繊維径が2μm以上である場合に漏液量が顕著に多くなり、

結果的に放電持続時間の減少が発生している。好ましくは、平均繊維径が0.3～1.5μmのとき、漏液量が

もっとも少なく、放電持続時間も長い。なお、平均繊維径が $0.3\mu\text{m}$ 以下の場合はその機械的強度が脆弱で、電池のセパレータとして加工しにくく、また加工できた場合でも均一な目付に加工しにくく、加工コストもあがる。

【0088】また、ガラス繊維の目付重量、平均孔径について鋭意検討を行った。この種の平均繊維径の範囲のものであれば、目付重量が $5.0\sim 9.0\text{g}/\text{m}^2$ 、平均孔径が $3.0\sim 7.5\mu\text{m}$ のものであれば十分使用可能である。

【0089】目付重量が $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下の場合、セパレータ材料としての機械的強度が小さすぎるため、加工時に破断、あるいは変形が生じ、電池構成時、内部短絡を生ずるためである。目付重量が $9.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上の場合、電解液の保液量、ならびに吸水速度が小さくなり実用上問題がある。

【0090】平均孔径が $3.0\mu\text{m}$ 以下では起電反応に必要な電解液量を十分保持できない。また、 $7.5\mu\text{m}$ 以上では電解液の保持性は良好であるが起電反応時にセパレータの空孔内に電解液を取り込んでしまい、その結果、起電反応の関与する電解液量が減少し、結果として反応効率の減少をきたすためである。

【0091】また、このような構成の電池における正極端子を兼ねる金属容器において、正極と電氣的に接続され、かつ電解液と接する部分、つまり図1における電池ケース5の形成材料の選択が電池の信頼性の確保に対して問題となる。(表11)に電池ケース材料としてニッケル8重量%、クロム18重量%含んだ、いわゆるオーステナイト系ステンレス鋼と、ニッケルをほとんど含まない、いわゆるフェライト系ステンレス鋼においてクロムの含有量を10~20重量%と変化させた材料と、そのうちモリブデンの含有量を1.0~3.0重量%と変化させた材料を使用した場合の非水電解液電池の85℃保存試験の結果を示す。

【0092】(比較例19) 実施例1の正極ケース材料

としてクロム18重量%、ニッケル8重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0093】(比較例20) 実施例1の正極ケース材料としてクロム10重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0094】(実施例24) 実施例1の正極ケース材料としてクロム15重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0095】(実施例25) 実施例1の正極ケース材料としてクロム16重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0096】(実施例26) 実施例1の正極ケース材料としてクロム18重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0097】(実施例27) 実施例1の正極ケース材料としてクロム20重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0098】(比較例21) 実施例1の正極ケース材料としてクロム18重量%、モリブデン1.0重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0099】(実施例28) 実施例1の正極ケース材料としてクロム18重量%、モリブデン1.5重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0100】(実施例29) 実施例1の正極ケース材料としてクロム18重量%、モリブデン2.0重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0101】(実施例30) 実施例1の正極ケース材料としてクロム18重量%、モリブデン2.5重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0102】(比較例22) 実施例1の正極ケース材料としてクロム18重量%、モリブデン3.0重量%含んだステンレス鋼を用いた電池。

【0103】

【表11】

試験電池：BR1225

(85℃ 保存)

電 池 ケ ー ス	電 池 電 圧 (V)		
	保 存 期 間		
	0 日	100 日	200 日
比較例19 : クロム18重量%・ニッケル8重量%	3.40	3.15	2.90
比較例20 : クロム10重量%	3.40	3.25	2.90
実施例24 : クロム15重量%	3.40	3.36	2.90
実施例25 : クロム16重量%	3.40	3.37	3.15
実施例26 : クロム18重量%	3.40	3.37	3.32
実施例27 : クロム20重量%	3.40	3.37	3.34
比較例21 : クロム18重量%・モリブデン1.0重量%	3.40	3.37	3.34
実施例28 : クロム18重量%・モリブデン1.5重量%	3.40	3.40	3.40
実施例29 : クロム18重量%・モリブデン2.0重量%	3.40	3.40	3.40
実施例30 : クロム18重量%・モリブデン2.5重量%	3.40	3.40	3.40
比較例22 : クロム18重量%・モリブデン3.0重量%	3.40	3.38	3.35

【0104】(表11)より電池ケースとしてニッケルを含んだオーステナイト系ステンレス鋼を用いた場合、保存中に電圧の大きな低下が確認された。電池分解を行ったところ電池ケース材料が一部溶解し、それが負極のリチウム表面に析出したため電池電圧が低下したものと判明した。また、フェライト系ステンレス鋼を使用すると保存中の電池電圧の低下量は小さくなるが、特にクロム量が15重量%以上で電池電圧の低下が発生しないことがわかる。また、フェライト系ステンレス鋼においてクロム量15重量%以上の領域においてモリブデンを0.5重量%以上添加することにより、保存後の電池電圧がより一層安定化することがわかる。このことより、本発明の構成による電池において正極合剤と電氣的に接続され、かつ電解液と接する部分、つまり電池ケースに使用するステンレス鋼は、ニッケルをほとんど含まず、クロムを15重量%以上、モリブデンを0.5重量%以上含む鋼を用いることにより、高温保存特性を向上させることができる。

【0105】ここで、今までの検討内容を整理し以下に示す。

(実施例31)図1において、封口板1はステンレス鋼よりなり、負極2はリチウム金属からなり、正極合剤3

はフッ化黒鉛を主成分とし、セバレータ4は平均繊維径0.5 μ mのガラス繊維不織布からなり、電池ケース5はニッケルをほとんど含まず、クロムを15重量%以上、モリブデンを0.5重量%以上含むステンレス鋼よりなり、ガスケット6はPPS樹脂100%成分であり、電解液は高沸点溶媒GBL中に、溶質LiBF₄を溶質濃度1.00mol/lとなるように溶解させた電解液を用いる構成により電池を構成する。

【0106】図3は従来例と実施例31との150℃保存後の電池特性比較である。実施例31は従来例に比べ開路電圧の低下もなく、従来品に比べ優れていることがわかる。

【0107】図4は従来例と実施例31との150℃保存後の電解液残存率比較である。従来例は低沸点溶媒DMEの蒸発のため電解液残存率の減少も著しい、一方、実施例31は電解液残存率の減少も極端に少なく、従来例と比較し高温保存時の密閉状態が向上したことがわかる。

【0108】(表12)は実施例31と従来例との150℃保存後の放電容量と容量残存率を示す。

【0109】

【表12】

試験電池: BR1225

(20℃ 30k Ω 放電 2.5V終止)

材 料	実施例 31 : 改良品		従 来 例 : 従 来 品	
	放 電 容 量 (mAh)	容量残存率 (%)	放 電 容 量 (mAh)	容量残存率 (%)
保存前	48	100	48	100
10日	45	93	5	11
20日	39	81	0	0
30日	36	75	0	0
40日	30	62	0	0

n = 20 の平均値

【0110】放電容量の確認は150℃保存後、20℃30k Ω 放電、2.5V終止により行った。(表12)より、従来例は150℃20日で容量残存率が0%となるが、実施例31は40日保存後も62%の容量残存率を示すことがわかる。

【0111】なお、正極活物質、負極活物質の種類が異なる他の電池系、例えばリチウム、ナトリウム、マグネシウム等の軽金属、あるいはこれらの合金からなる負極活物質とし、酸化銅、三酸化モリブデン、二酸化マンガンの金属酸化物、フッ化黒鉛等のハロゲン化物等を正極活物質としても、本発明のガスケット材料、電解液、セパレータ材料を使用することにより同様の効果が得られることが実験より判明している。

【0112】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の非水電解液電池は高温環境下、熱衝撃に対して保存、使用が可能となる効果が得られる。

【0113】本発明は、広範囲の温度、特に高温環境下で保存あるいは使用ができ、この種の非水電解液電池の

使用用途をさらに拡大することができ、その工業的価値は大きいものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】一般的なコイン形電池の構成断面図

【図2】各溶媒配合における電池の30k Ω 放電、放電深度40%時点での各温度における作動電圧を示す図

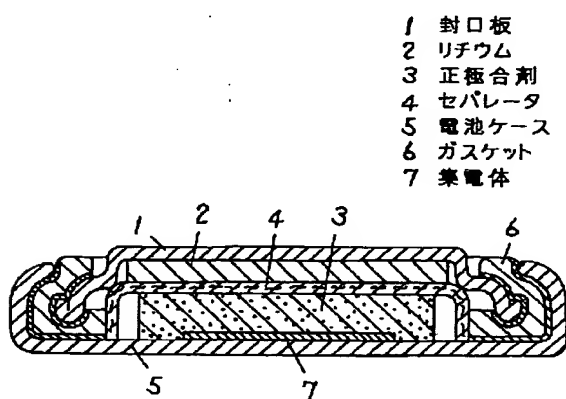
【図3】本実施例と従来例との150℃保存後の電池特性を示す図

【図4】本実施例と従来例との150℃保存後の電解液残存率を示す図

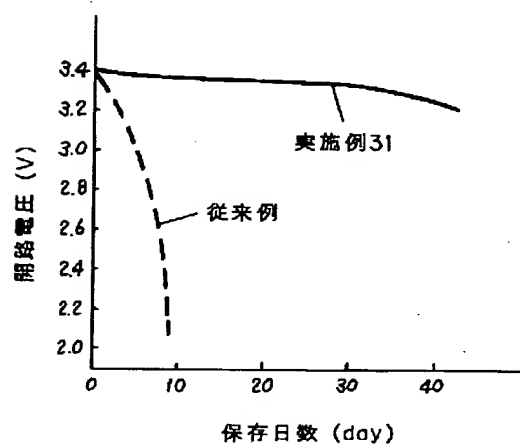
【符号の説明】

- 1 封口板
- 2 リチウム
- 3 正極合剤
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 ガスケット
- 7 集電体

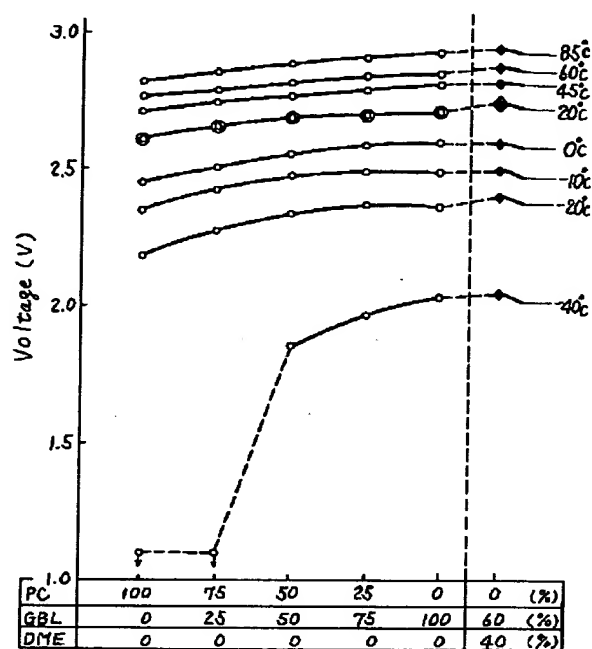
【図1】



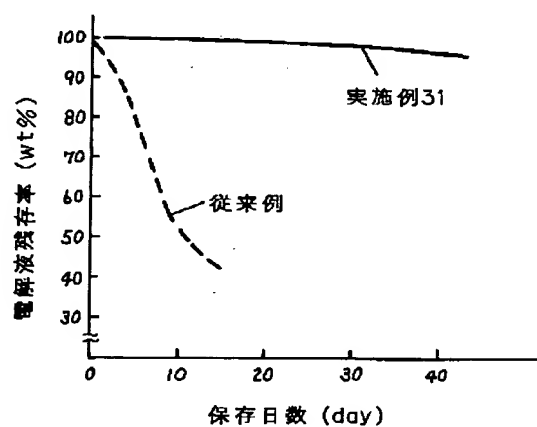
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

A

FI

技術表示箇所

(72)発明者 小黒 秀祐

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 近藤 正嗣

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内